



YENİ 3-(3-KLOROBENZİL)-4-(3-SİNNAMOİLOKSİBENZİLİDENAMİNO)-4,5-DİHİDRO-1H-1,2,4-TRİAZOL-5-ON BİLEŞİĞİNİN GAUSSİAN PROGRAMI KULLANILARAK SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat Beytur¹, Haydar Yüksek¹

¹Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 36100-Kars

muratbeytur83@gmail.com

Abstract

3-(3-chlorobenzyl)-4-(3-cinnamoyloxybenzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one were synthesized by the reaction of 3-(3-chlorobenzyl)-4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one with 3-sinnoiloksibenzaldehyd.

In this study, 3-(3-chlorobenzyl)-4-(3-sinnoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one molecule has been optimized using B3LYP/631G (d) and HF/631G (d) basis set. Starting from this optimized structure with ¹H-NMR and ¹³C-NMR and IR spectral data values according to GIAO method was calculated using the method of Gaussian G09W program package in gas phase. Theoretically and experimentally values were plotted according to $\exp = a + b \cdot \delta$ calc Eq. a and b constants regression coefficients with a standard error values were found using the SigmaPlot program. Theoretically calculated IR data are multiplied with appropriate adjustment factors and the data obtained according to HF and DFT method are formed using theoretical infrared spectrum. The identification of calculated IR data was used in veda4f program. Experimentally and theoretically UV-vis values in ethanol were calculated and compared. Additionally, molecules of the bond angles, bond lengths, dipole moments, the HOMO-LUMO energy and total energy of the molecule with formal charges from both methods were found.

Keywords: 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-on, Gaussian 09W, GIAO, B3LYP, HF, 631G(d) basic set

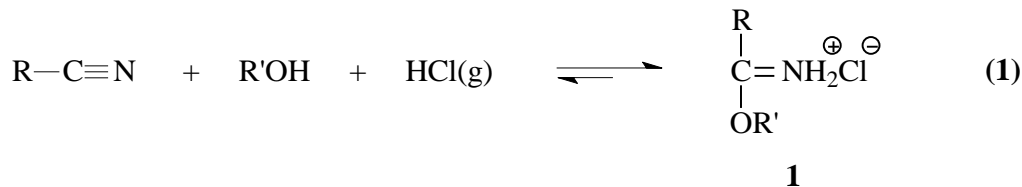
Giriş

Günümüzde kullanılan teorik yöntemler ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Hatta bu hesaplamalar ile şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş bileşikler için kolayca uygulanabilmekte ve istenen sonuçlar alınabilmektedir [1].

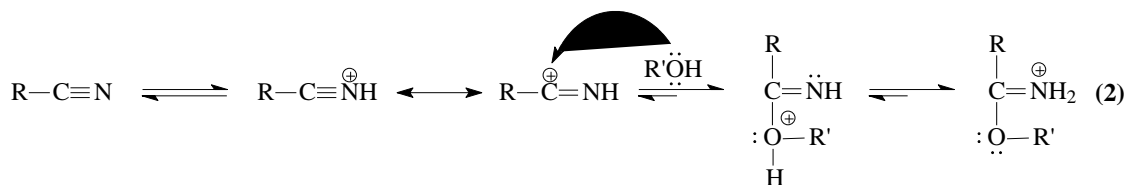
Kimyasal araştırmalarda bilgisayar kullanılarak yapılan kimyasal hesaplamalar, deneysel yöntemlerle elde edilen birçok maddenin; ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektral verileri, IR frekans değerleri, UV-vis değerleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, formal yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri ve enerjileri gibi çok sayıda özelliğinin daha kısa sürede ve daha güvenilir bir şekilde elde edilmesini sağlar [1].

Hidroklorürleri (1) halinde kullanılan, iminoesterlerin sentezi için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlara amidlerden, ortoesterlerden, karbonil bileşiklerinden,

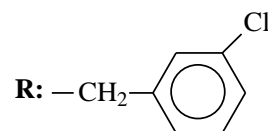
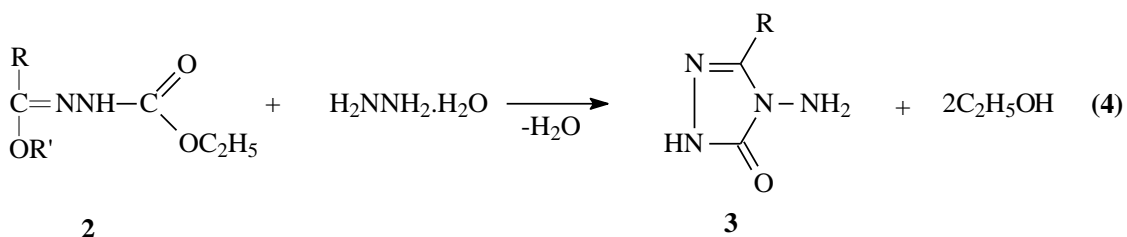
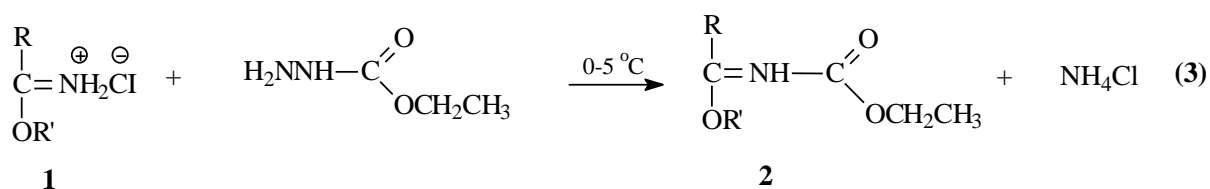
iminoklorürlerden ve bazı doymamış sistemlerden başlayan yöntemler [2] örnek olarak verilebilirse de 3 tipi bileşiklerin sentezinde kullanılan en uygun yöntem olan Pinner Yöntemi [3] çalışmada kullanılmıştır. Bu yöntemde bir nitril, bir mutlak alkol (genellikle mutlak etanol) ile susuz bir çözücü içinde HCl gazı ile soğukta muamele edilir (Denklem 1).



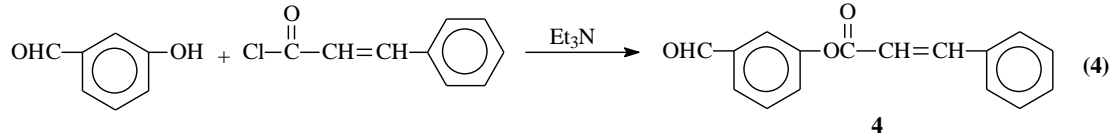
1 Tipi bileşiklerin Pinner yöntemine göre sentezlendiği reaksiyonun muhtemel mekanizması, asidik ortamda protonlanmış nitrile bir alkolün nükleofilik katılması üzerinden yürümektedir (Denklem 2) [4].



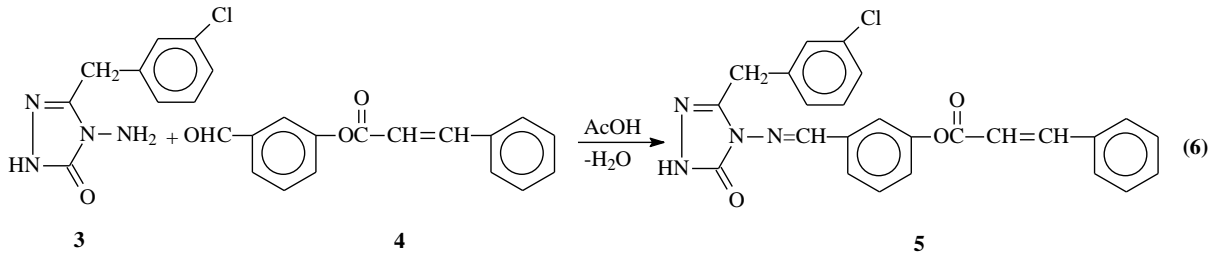
3 Tipi bileşiklerin sentezi için en uygun olan ve çalışmada da kullanılan yöntemde ise, 1 tipi iminoester hidroklorürler (alkil imidat hidroklorürler) in soğuk mutlak etanollü ortamda etil karbazat ile muamelesinden elde edilen [5-11] ester etoksikarbonilhidrazonlar (2) hidrazin hidrat ile kaynar sulu ortamda muamele edilmişlerdir (Denklem 3 ve 4) [7-13].



Çalışmanın orjinal bölümünde, 3-hidroksibenzaldehidin trietilaminli ortamda soğukta sinneroil klorür ile reaksiyonundan sentezlenen 3-sinneroiloksi benzaldehid (4) elde edilmiştir (Denklem 5).



3-sinnamoiloksi benzaldehid (4) ile 3-*m*-klorobenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onun (3) reaksiyonundan yeni 5 tipi heterosiklik bileşik olan 3-*m*-klorobenzil-4-(3-sinnamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği sentezlenmiştir (Denklem 6).

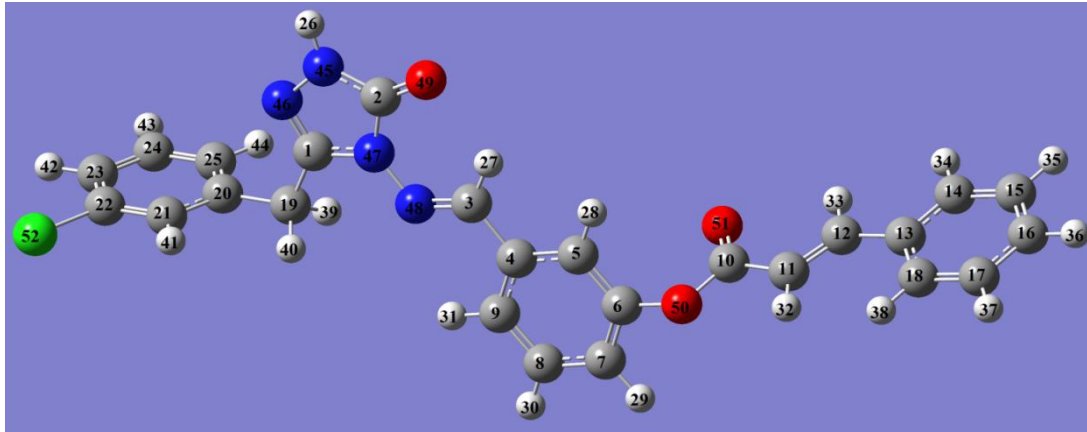


Deneyisel Çalışmalar ve Bulgular

3-*m*-Klorobenzil-4-(3-sinnamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on molekülünün $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis değerleri ve infrared spektral verileri deneysel ve teorik olarak, bağ açıları, bağ uzunlukları, formal yükleri, homo-lumo enerjileri, dipol momentleri ve enerjileri ise teorik olarak bilgisayar ortamında Becke tipi 3-parametrelili Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ve Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi setleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada öncelikle bileşikler DFT/631G(d) ve HF/631G(d) metoduna göre optimize edilmiştir [14]. Optimize işleminden sonra $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ isotropik kayma değerleri Gaussian G09W paket programı kullanılarak GIAO metoduna göre hesaplanmıştır [15]. Deneysel ve teorik olarak bulunan değerler $\delta_{\text{exp}}=a+b$. δ_{calc} . eşitliğine göre grafikler oluşturulacak ve regresyon analizi yapılmıştır. IR frekans değerleri yine B3LYP ve HF metodlarının 631G(d) temel seti kullanılarak gaz fazında hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan ir verilerinin tanımlanmasında veda4f programından yararlanılmıştır [16]. Çalışmada ayrıca molekülün teorik olarak, bağ açıları, bağ uzunlukları, formal yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri ve enerjileri aynı metodlar ve aynı set kullanılarak hesaplanmış ve tablolar halinde verilmiştir.

Sentez

3-m-klorobenzil-4-(3-sinnamoiloksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin Sentezi: Yuvarlak dipli bir balonda 3-*m*-kloro-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) (2.245 g, 10 mmol) bileşiğinin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3-sinnamoiloksibenzaldehydin (4) (2.52 g, 10 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatılmıştır. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürülmüştür. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkanmış, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutulmuş ve DMSO-su (1:3) den kristallendirilmiştir. Ele geçen kristaller (4.51 g, % 98.29 verim) aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilip vakumda kurutulduktan sonra **5** bileşiği olarak tanımlanmıştır. E.n. 223°C. IR: 3160 (NH), 1719, 1696 (C=O), 1591 (C=N), 1233 (COO), 762 ve 681 (1,3-disubstitue aromatik halka) cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 4.11 (s, 2H, CH₂Ph), δ 6.94 (d, 1H, =CH; *J*=16.00 Hz), δ 7.28-7.37 (m, 3H, ArH), δ 7.38-7.41 (m, 1H, ArH), δ 7.45-7.46 (m, 1H, ArH), δ 7.49-7.50 (m, 3H, ArH), δ 7.59 (t, 1H, ArH; *J*=8.00 Hz), δ 7.65-7.66 (m, 1H, ArH), δ 7.70-7.73 (m, 1H, ArH), δ 7.84-7.86 (m, 2H, ArH), δ 7.93 (d, 1H, =CH; *J*=16.00 Hz), δ 9.75 (s, 1H, N=CH), δ 12.06 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ 30.74 (CH₂Ph), δ 117.01; 120.10; 124.96; 125.88; 127.11; 157.57; 128.07; 128.70 (2C); 129.02; 129.09; 130.23; 130.97; 132.93; 133.83; 135.12; 138.14; 145.74; 146.72; 151.14 (Ar-C+CH=CH), δ 149.91 (Triazol C₃), δ 150.92 (N=CH), δ 152.34 (Triazol C₅), δ 164.81 (COO). UV [Etanol, λ_{max}, nm (ε, L.mol⁻¹.cm⁻¹): 294 (20079), 286 (20156), 222 (14782).



Şekil 1. 5 bileşiğinin gausview görünümü

Tablo 1. 5 Tipi bileşimin TMS'ye göre ^{13}C ve ^1H Deneysel ve Teorik (B3LYP ve HF) NMR Kimyasal Kayma Değerleri (δ/ppm)

| No | Deneysel | DFT 631d | Fark | HF 631d | Fark | No | Deneysel | DFT 631d | Fark | HF 631d | Fark |
|------------|----------|----------|--------|---------|-------|------------|----------|----------|-------|---------|-------|
| C1 | 149,91 | 151,29 | -1,38 | 145,13 | 4,78 | H26 | 12,06 | 6,94 | 5,12 | 6,15 | 5,91 |
| C2 | 152,34 | 151,58 | 0,76 | 145,23 | 7,11 | H27 | 9,75 | 10,15 | -0,40 | 9,63 | 0,12 |
| C3 | 150,92 | 155,38 | -4,46 | 149,13 | 1,79 | H28 | 7,66 | 7,87 | -0,21 | 7,31 | 0,35 |
| C4 | 135,12 | 139,27 | -4,15 | 130,16 | 4,96 | H29 | 7,28 | 7,26 | 0,02 | 7,15 | 0,13 |
| C5 | 124,96 | 131,75 | -6,79 | 125,91 | -0,95 | H30 | 7,41 | 7,58 | -0,17 | 7,39 | 0,02 |
| C6 | 151,14 | 155,35 | -4,21 | 144,26 | 6,88 | H31 | 7,73 | 8,30 | -0,57 | 8,13 | -0,40 |
| C7 | 125,88 | 126,69 | -0,81 | 121,38 | 4,50 | H32 | 6,94 | 6,73 | 0,21 | 6,20 | 0,74 |
| C8 | 130,23 | 132,65 | -2,42 | 125,42 | 4,81 | H33 | 7,93 | 8,07 | -0,14 | 7,97 | -0,04 |
| C9 | 120,10 | 124,57 | -4,47 | 119,15 | 0,95 | H34 | 7,84 | 7,60 | 0,24 | 7,36 | 0,48 |
| C10 | 164,81 | 166,17 | -1,36 | 156,84 | 7,97 | H35 | 7,50 | 7,73 | -0,23 | 7,36 | 0,14 |
| C11 | 117,01 | 119,84 | -2,83 | 108,12 | 8,89 | H36 | 7,49 | 7,71 | -0,22 | 7,42 | 0,07 |
| C12 | 146,72 | 152,84 | -6,12 | 147,83 | -1,11 | H37 | 7,50 | 7,72 | -0,22 | 7,40 | 0,10 |
| C13 | 133,83 | 137,64 | -3,81 | 128,08 | 5,75 | H38 | 7,86 | 8,19 | -0,33 | 7,95 | -0,09 |
| C14 | 129,09 | 137,94 | -8,85 | 130,19 | -1,10 | H39 | 4,11 | 4,24 | -0,13 | 3,45 | 0,66 |
| C15 | 128,70 | 132,52 | -3,82 | 124,55 | 4,15 | H40 | 4,11 | 4,16 | -0,05 | 3,43 | 0,68 |
| C16 | 130,97 | 134,68 | -3,71 | 128,14 | 2,83 | H41 | 7,41 | 7,41 | 0,00 | 7,17 | 0,24 |
| C17 | 128,70 | 132,27 | -3,57 | 124,32 | 4,38 | H42 | 7,32 | 7,42 | -0,10 | 7,18 | 0,14 |
| C18 | 129,02 | 129,30 | -0,28 | 123,05 | 5,97 | H43 | 7,46 | 7,56 | -0,10 | 7,38 | 0,08 |
| C19 | 30,74 | 44,05 | -13,31 | 28,60 | 2,14 | H44 | 7,36 | 7,42 | -0,06 | 7,16 | 0,20 |
| C20 | 138,14 | 139,77 | -1,63 | 131,26 | 6,88 | | | | | | |
| C21 | 132,93 | 134,84 | -1,91 | 127,66 | 5,27 | | | | | | |
| C22 | 145,74 | 146,84 | -1,10 | 134,24 | 11,50 | | | | | | |
| C23 | 127,11 | 131,34 | -4,23 | 124,51 | 2,60 | | | | | | |
| C24 | 128,07 | 132,58 | -4,51 | 125,80 | 2,27 | | | | | | |
| C25 | 127,57 | 132,41 | -4,84 | 125,85 | 1,72 | | | | | | |

Tablo 2. 5 Tipi bileşğin TMS'ye göre ^{13}C ve ^1H Deneysel ve Teorik (B3LYP ve HF) NMR (DMSO) Kimyasal Kayma Değerleri (δ/ppm)

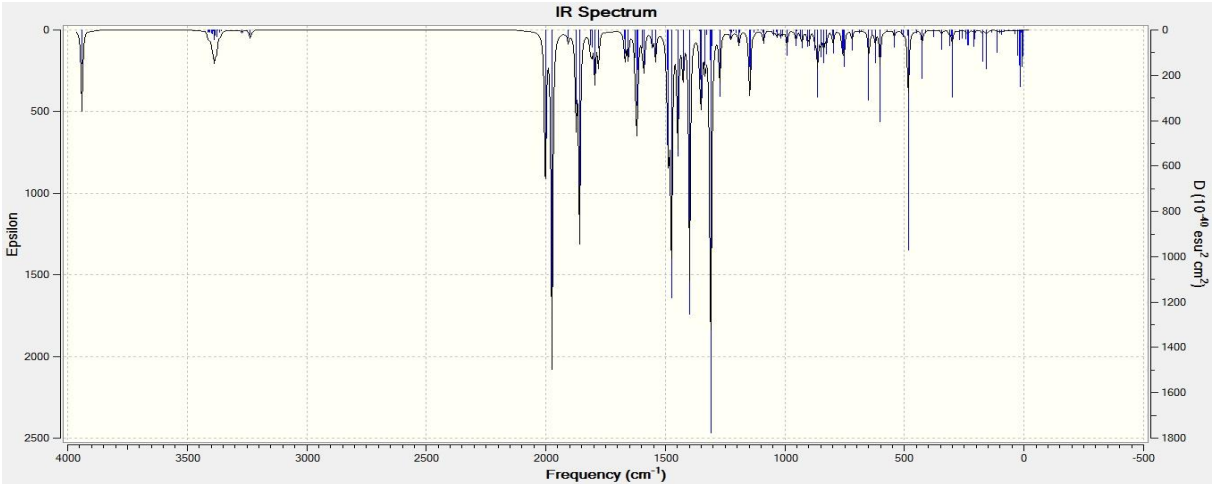
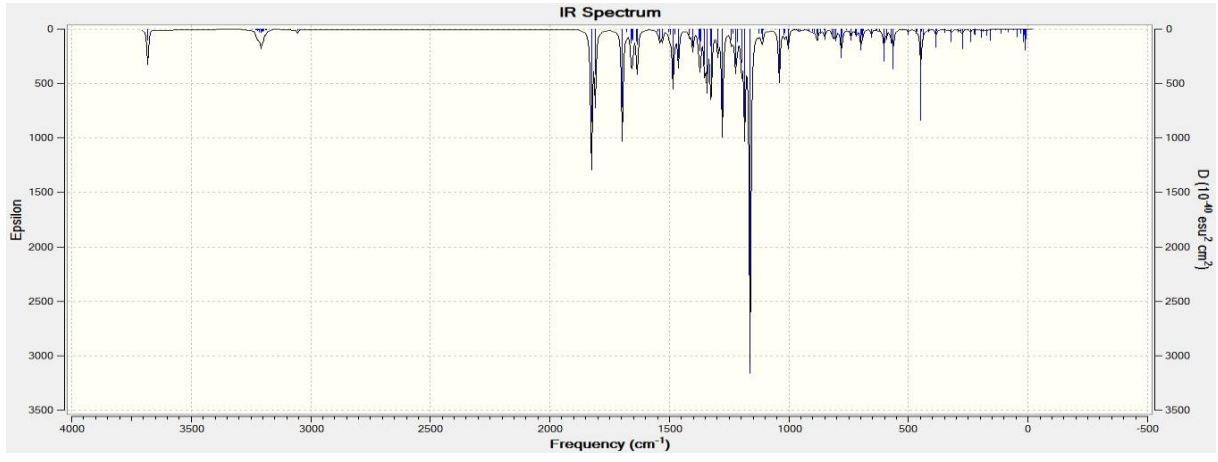
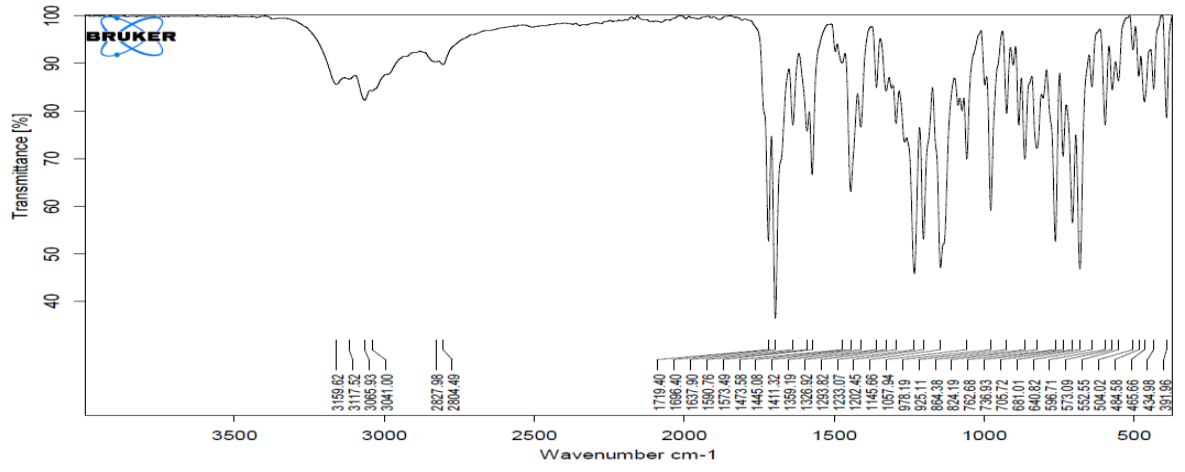
| No | Deneysel | DFT 631d | Fark | HF 631d | Fark | No | Deneysel | DFT 631d | Fark | HF 631d | Fark |
|------------|----------|-------------|--------|------------|-------|------------|----------|-------------|-------|------------|-------|
| C1 | 149,91 | 152,97 | -3,06 | 147,45 | 2,46 | H26 | 12,06 | 7,38 | 4,68 | 6,54 | 5,52 |
| C2 | 152,34 | 152,33 | 0,01 | 145,97 | 6,37 | H27 | 9,75 | 10,09 | -0,34 | 9,59 | 0,16 |
| C3 | 150,92 | 155,70 | -4,78 | 149,58 | 1,34 | H28 | 7,66 | 7,86 | -0,20 | 7,43 | 0,23 |
| C4 | 135,12 | 138,81 | -3,69 | 129,77 | 5,35 | H29 | 7,28 | 7,49 | -0,21 | 7,41 | -0,13 |
| C5 | 124,96 | 130,97 | -6,01 | 125,29 | -0,33 | H30 | 7,41 | 7,93 | -0,52 | 7,68 | -0,27 |
| C6 | 151,14 | 155,05 | -3,91 | 143,51 | 7,63 | H31 | 7,73 | 8,42 | -0,69 | 8,29 | -0,56 |
| C7 | 125,88 | 127,66 | -1,78 | 122,20 | 3,68 | H32 | 6,94 | 6,89 | 0,05 | 6,38 | 0,56 |
| C8 | 130,23 | 133,83 | -3,60 | 126,38 | 3,85 | H33 | 7,93 | 8,10 | -0,17 | 8,02 | -0,09 |
| C9 | 120,10 | 124,94 | -4,84 | 119,76 | 0,34 | H34 | 7,84 | 7,76 | 0,08 | 7,56 | 0,28 |
| C10 | 164,81 | 167,57 | -2,76 | 158,66 | 6,15 | H35 | 7,50 | 7,90 | -0,40 | 7,54 | -0,04 |
| C11 | 117,01 | 119,19 | -2,18 | 107,37 | 9,64 | H36 | 7,49 | 7,92 | -0,43 | 7,66 | -0,17 |
| C12 | 146,72 | 154,14 | -7,42 | 149,22 | -2,50 | H37 | 7,50 | 7,91 | -0,41 | 7,60 | -0,10 |
| C13 | 133,83 | 136,87 | -3,04 | 127,05 | 6,78 | H38 | 7,86 | 8,37 | -0,51 | 8,16 | -0,30 |
| C14 | 129,09 | 138,44 | -9,35 | 130,78 | -1,69 | H39 | 4,11 | 4,40 | -0,29 | 3,66 | 0,45 |
| C15 | 128,70 | 132,85 | -4,15 | 124,55 | 4,15 | H40 | 4,11 | 4,32 | -0,21 | 3,63 | 0,48 |
| C16 | 130,97 | 136,03 | -5,06 | 129,37 | 1,60 | H41 | 7,41 | 7,55 | -0,14 | 7,34 | 0,07 |
| C17 | 128,70 | 132,75 | -4,05 | 124,43 | 4,27 | H42 | 7,32 | 7,57 | -0,25 | 7,35 | -0,03 |
| C18 | 129,02 | 129,90 | -0,88 | 123,62 | 5,40 | H43 | 7,46 | 7,80 | -0,34 | 7,54 | -0,08 |
| C19 | 30,74 | 43,55 | -12,81 | 28,16 | 2,58 | H44 | 7,36 | 7,67 | -0,31 | 7,45 | -0,09 |
| C20 | 138,14 | 140,54 | -2,40 | 131,84 | 6,30 | | | | | | |
| C21 | 132,93 | 134,54 | -1,61 | 127,42 | 5,51 | | | | | | |
| C22 | 145,74 | 145,47 | 0,27 | 132,53 | 13,21 | | | | | | |
| C23 | 127,11 | 131,53 | -4,42 | 124,74 | 2,37 | | | | | | |
| C24 | 128,07 | 133,48 | -5,41 | 126,47 | 1,60 | | | | | | |
| C25 | 127,57 | 133,35 | -5,78 | 127,00 | 0,57 | | | | | | |

Tablo 3. 5 Tipi bileşimin Deneysel ve Teorik (B3LYP ve HF) IR Değerleri (cm⁻¹)

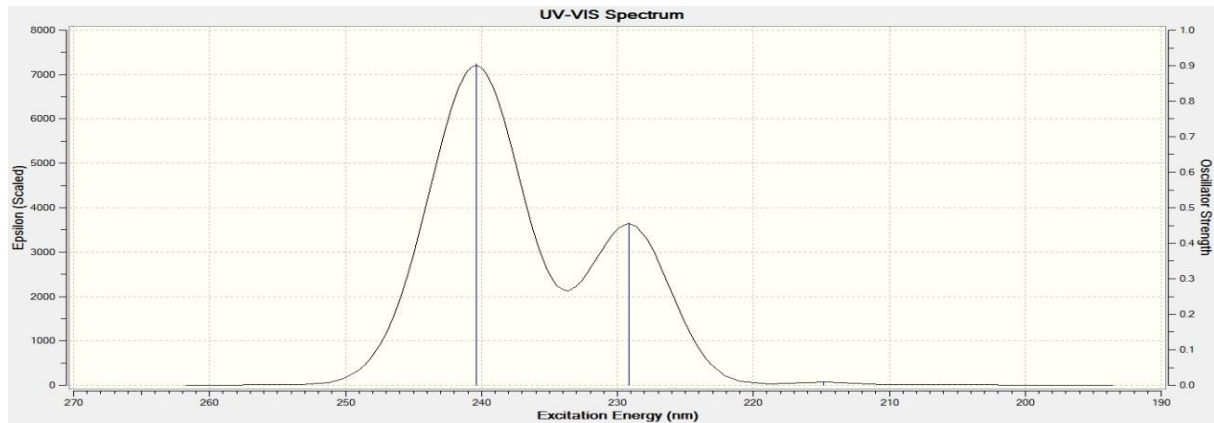
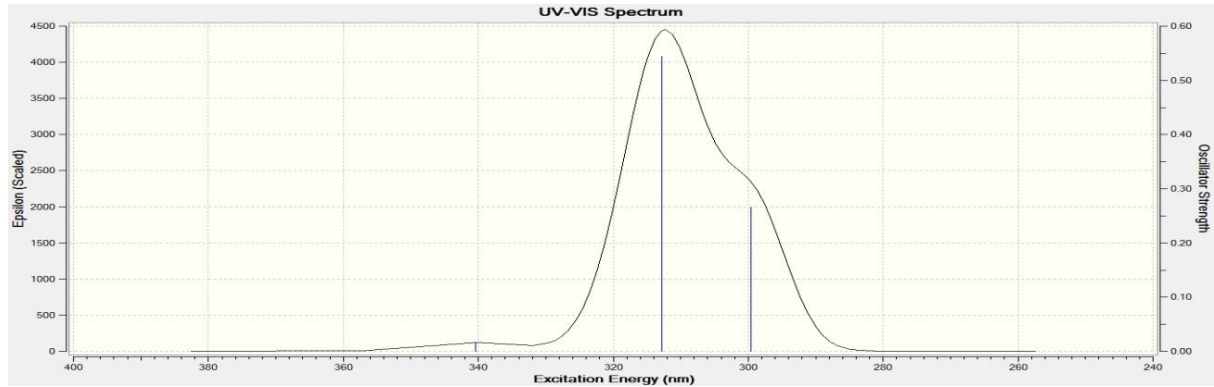
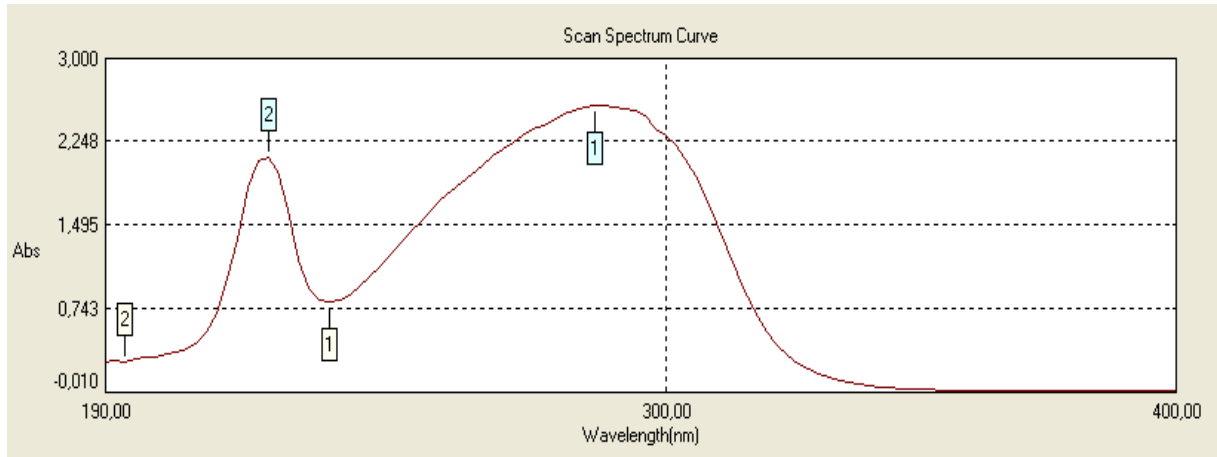
| | | Deneysel | skalalı dft | skalalı hf |
|----|--|----------|-------------|------------|
| 1 | τ CNNC (25), τ CCCN (17) | | 6 | 5 |
| 2 | τ CCOC, τ CCCC | | 9 | 7 |
| 3 | δ COC (18), τ CCOC (31) | | 13 | 9 |
| 4 | τ CCCC (10), τ COCC (18) | | 16 | 13 |
| 5 | τ CNNC (36), τ CCCC (15) | | 20 | 19 |
| 6 | CCN (11), τ CCOC (10) | | 29 | 23 |
| 7 | δ COC (18) | | 38 | 34 |
| 8 | τ CCCC (12), τ COCC (27) | | 45 | 40 |
| 9 | τ CCNN (28) | | 59 | 57 |
| 10 | δ CCN (13), τ CCCC (21) | | 73 | 73 |
| 11 | δ CCC (13) | | 80 | 83 |
| 12 | τ CCCC (25), τ CCOC (30) | | 92 | 92 |
| 13 | τ CNNC (12), τ NNCC (19), τ NCNC (11) | | 109 | 101 |
| 14 | τ CCCC (10) | | 132 | 120 |
| 15 | τ CNNC (16), τ CCCC (11), τ CCCN (14) | | 153 | 140 |
| 16 | δ NCC (16) | | 165 | 156 |
| 17 | τ CCCC (25), τ CCCCC (43) | | 180 | 183 |
| 18 | δ NCN (16) | | 187 | 186 |
| 19 | CC (11), τ CCCC (13) | | 212 | 206 |
| 20 | δ CCC (11), δ CICC (23) | | 216 | 211 |
| 21 | τ CCCN (15) | | 230 | 218 |
| 22 | δ CCO, τ CCCC | | 232 | 232 |
| 23 | δ CCO (12), δ CCC (10) | | 243 | 242 |
| 24 | τ HNNC (24), τ HCCC (10), τ CNNC (13), τ NNCC (23) | | 265 | 268 |
| 25 | τ CCCC (25), τ CCOC (10) | | 272 | 271 |
| 26 | τ CCCC (22), τ CCOC (16) | | 280 | 278 |
| 27 | δ COC (18) | | 309 | 307 |
| 28 | τ CCCN (11), τ CCNN (31) | | 336 | 339 |
| 29 | δ CCC (21), δ CICC (32) | | 367 | 369 |
| 30 | δ OCN (13), δ NCN (11), δ NNC (12), δ COC (15) | | 370 | 381 |
| 31 | τ CCCC (25) | 396 | 397 | 402 |
| 32 | δ CIC (45), δ CCC (25) | | 400 | 404 |
| 33 | δ CCC | | 422 | 431 |
| 34 | τ HCCC (18), τ CCCC (48), τ CCCCC (11) | | 429 | 433 |
| 35 | τ HNNC (43), τ ONNC (12), τ NCNC (13) | | 431 | 435 |
| 36 | τ HCCC (10), τ CCCN (10), τ OCCC (11) | 435 | 446 | 448 |
| 37 | τ HCCC, τ CCCN, τ OCCC | | 451 | 457 |
| 38 | τ HCCC (17), τ CCCC (22) | 466 | 481 | 484 |
| 39 | τ CCCC (16), τ CCCCC (23) | 485 | 505 | 511 |
| 40 | δ OCO (10), δ CCC (29), δ CCO (16) | 504 | 542 | 538 |
| 41 | δ OCN (15), δ CCC (12) | | 551 | 556 |
| 42 | τ CCCN (10), τ OCCC (16) | 553 | 569 | 569 |
| 43 | τ OCCC (12) | 573 | 580 | 580 |
| 44 | δ CCC (17) | 597 | 599 | 601 |
| 45 | δ OCN (14) | | 609 | 607 |
| 46 | δ CCC (27) | | 610 | 614 |
| 47 | τ HNNC (15), τ NNCC (12), τ NCNC (42) | | 629 | 642 |
| 48 | τ HCCC (13), τ CCCC (53) | 641 | 663 | 672 |
| 49 | τ CCCC (11), τ OCOC (22) | | 665 | 673 |
| 50 | τ HCCC (29), τ CCCC (12) | | 671 | 676 |
| 51 | ν CIC (13), δ CCC (33) | | 672 | 680 |
| 52 | τ HCCC (14), τ OCOC (39) | 681 | 689 | 713 |
| 53 | τ ONNC (78) | | 693 | 715 |
| 54 | δ CCC (14), τ HCCC (19) | 706 | 711 | 738 |

| | | | | |
|-----|---|------|------|------|
| 55 | δ OCO (30), δ COC (11) | | 730 | 748 |
| 56 | τ HCCC (26) | 737 | 746 | 759 |
| 57 | τ HCCC (30), τ OCOC (16) | | 751 | 771 |
| 58 | ν NC (17), δ CNN (35) | 763 | 772 | 781 |
| 59 | τ HCCC (14) | | 780 | 802 |
| 60 | τ HCCC (17) | | 786 | 809 |
| 61 | δ NCN (12), δ CCN (11) | | 818 | 828 |
| 62 | τ HCCC (40) | | 821 | 833 |
| 63 | δ CCC (11) | | 834 | 850 |
| 64 | ν CC (11), ν ClC(11), δ CCC (10), τ HCCC (11) | 824 | 847 | 852 |
| 65 | τ HCCC (33) | | 850 | 885 |
| 66 | τ HCCC (24) | | 859 | 901 |
| 67 | τ HCCC (44) | | 866 | 910 |
| 68 | τ HCCC (48) | 864 | 882 | 922 |
| 69 | τ HCCC (49) | | 889 | 922 |
| 70 | τ HCCC (49) | | 898 | 926 |
| 71 | δ HCC (28), τ HCCC (31) | | 916 | 935 |
| 72 | ν CC (10), ν OC (17), δ CCC (13) | | 924 | 935 |
| 73 | τ HCCC (55) | | 932 | 973 |
| 74 | τ HCCC (56), τ CCCC (14) | 925 | 939 | 973 |
| 75 | τ HCCC (59) | | 945 | 973 |
| 76 | τ HCCC (38), τ CCCC (11) | | 961 | 976 |
| 77 | ν CC (12), ν OC (20) | | 964 | 983 |
| 78 | ν CC (22), δ CCC (58) | | 977 | 993 |
| 79 | ν CC (22), δ CCC (16) | | 977 | 996 |
| 80 | ν CC (16), δ CCC (28) | | 979 | 1007 |
| 81 | τ HCCN (87) | 978 | 980 | 1010 |
| 82 | τ HCCC (48) | | 999 | 1023 |
| 83 | δ NNC (36) | | 1000 | 1025 |
| 84 | ν CC (30), δ HCC (19) | | 1017 | 1026 |
| 85 | ν NC (12), ν NN (38) | 1058 | 1064 | 1062 |
| 86 | ν CC (22), δ HCC (26) | | 1067 | 1065 |
| 87 | ν CC (17), δ HCC (21) | | 1072 | 1066 |
| 88 | ν CC (23), δ HCC (25) | | 1073 | 1076 |
| 89 | ν CC (24), δ HCC (40) | | 1083 | 1086 |
| 90 | ν CC (15), ν OC (14), δ OCO (13) | 1233 | 1117 | 1091 |
| 91 | ν OC (16), δ HCC (41) | | 1139 | 1096 |
| 92 | ν CC (10), δ HCC (41) | | 1149 | 1099 |
| 93 | ν CC (15), HCC (30) | | 1152 | 1136 |
| 94 | δ HCC (64) | | 1157 | 1165 |
| 95 | δ HCC (25) | | 1169 | 1167 |
| 96 | τ HCCC (44), τ HCCC (27) | | 1169 | 1170 |
| 97 | ν NC (20), ν NN (16), δ OCN (10) | | 1176 | 1174 |
| 98 | ν CC (17), δ HCC (16), τ HCCC (10) | | 1187 | 1186 |
| 99 | ν CC (11), δ HCC (29) | | 1193 | 1191 |
| 100 | ν CC (11), ν OC (12) | | 1229 | 1205 |
| 101 | δ HCCC (15) | | 1247 | 1210 |
| 102 | CC (14), δ HCC (13), δ CCC (10) | | 1274 | 1213 |
| 103 | δ HCC (21) | | 1277 | 1249 |
| 104 | ν CC (10), δ HCC (48) | 1293 | 1281 | 1274 |
| 105 | δ HCC (26), τ HCCC (16) | | 1290 | 1293 |
| 106 | δ HCC (32) | | 1300 | 1380 |
| 107 | ν CC (20), δ HCC (27) | | 1304 | 1301 |
| 108 | ν CC (41), δ HCC (22) | | 1317 | 1317 |
| 109 | ν CC (42), δ HCC (23) | | 1320 | 1328 |
| 110 | δ HCC (47) | 1326 | 1324 | 1333 |
| 111 | ν NC (10), δ HNN (62) | | 1348 | 1376 |
| 112 | δ HNN (12), δ HCN (36), τ HCCC (12) | | 1361 | 1388 |

| | | | | |
|-----|---|------|------|------|
| 113 | v CC (15),v NC (15) | | 1406 | 1419 |
| 114 | v CC (33), δ HCC (19) | | 1419 | 1425 |
| 115 | v CC (14), δ HCN (15), δ HCC (10) | | 1428 | 1443 |
| 116 | v CC (15), δ HCC (24) | | 1440 | 1447 |
| 117 | δ HCH (90) | | 1444 | 1452 |
| 118 | δ HCC (25), δ CCC (15) | | 1469 | 1478 |
| 119 | δ HCC (26), δ CCC (13) | | 1480 | 1489 |
| 120 | v CC (12), δ HCC (31), δ CCC (10) | | 1487 | 1493 |
| 121 | δ CCC (10) | | 1570 | 1589 |
| 122 | v CC (41), δ CCC (14) | | 1571 | 1591 |
| 123 | v NC (10), v CC (15) | | 1574 | 1603 |
| 124 | v NC (31) | | 1589 | 1614 |
| 125 | v NC (10),v CC (16) | | 1592 | 1614 |
| 126 | v CC (16) | | 1596 | 1620 |
| 127 | v CC (21) | | 1596 | 1660 |
| 128 | v NC 842) | 1591 | 1614 | 1673 |
| 129 | v CC (21), δ HCC (10) | 1638 | 1631 | 1702 |
| 130 | v OC (85) | 1696 | 1740 | 1763 |
| 131 | v OC (74), v NC (12) | 1719 | 1755 | 1788 |
| 132 | v CH (99) | | 2937 | 2890 |
| 133 | v CH (99) | | 2966 | 2922 |
| 134 | v CH (36) | | 3053 | 2999 |
| 135 | v CH (45) | | 3062 | 3003 |
| 136 | v CH (40) | 3041 | 3066 | 3005 |
| 137 | v CH (57) | | 3066 | 3011 |
| 138 | v CH (55) | | 3067 | 3013 |
| 139 | v CH (34) | | 3074 | 3016 |
| 140 | v CH (46) | | 3076 | 3020 |
| 141 | v CH (76) | 3066 | 3082 | 3025 |
| 142 | v CH (38) | | 3084 | 3026 |
| 143 | v CH (29) | | 3088 | 3029 |
| 144 | v CH (54) | | 3091 | 3031 |
| 145 | v CH (47) | | 3096 | 3033 |
| 146 | v CH (49) | | 3098 | 3040 |
| 147 | v CH (47) | | 3102 | 3040 |
| 148 | v CH (38) | | 3105 | 3046 |
| 149 | v CH (27) | 3117 | 3119 | 3048 |
| 150 | v NH (100) | 3160 | 3539 | 3518 |



Şekil 2. 5 Tipi bileşiğin Deneysel ve Teorik (B3LYP ve HF) IR Spektrumları



| λ (nm) | Uyarma Enerjisi (eV) | f (osilatör gücü) |
|----------------------|----------------------|---------------------|
| DENEYSEL/B3LYP/HF | B3LYP/HF | B3LYP/HF |
| 294.00/340.36/240.41 | 3.6428/5.1572 | 0.0155/0.9061 |
| 286.00/312.74/229.15 | 3.9645/5.4106 | 0.5445/0.4561 |
| 222.00/299.63/214.86 | 4.1379/5.7705 | 0.2662/0.0099 |

Şekil 3. 5 Tipi bileşiğin teorik (DeneySEL, B3LYP ve HF) UV-vis Spektrumları ve Değerleri (cm^{-1})

Tablo 4. 5Tipi bileşiğin B3LYP ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Bağ Açılı (A⁰)

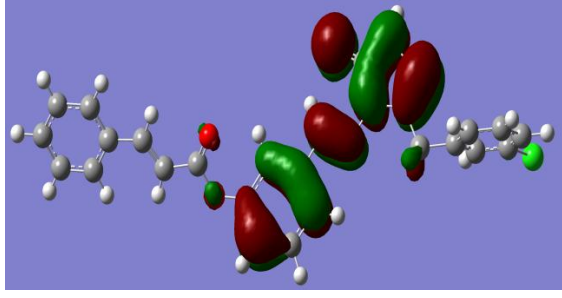
| | Bağ Açılı | B3LYP | HF | | Bağ Açılı | B3LYP | HF |
|----|--------------------|--------|---------------|-----------|-------------------|--------|--------|
| 1 | C(1)-N(46)-N(45) | 104.46 | 104.91 | 45 | C(4)-C(5)-C(6) | 119.46 | 119.67 |
| 2 | C(1)-N(47)-N(48) | 121.11 | 121.05 | 46 | H(28)-C(5)-C(6) | 120.28 | 119.59 |
| 3 | C(1)-N(47)-C(2) | 108.32 | 108.11 | 47 | C(5)-C(6)-O(50) | 122.94 | 120.68 |
| 4 | C(1)-C(19)-C(20) | 113.47 | 113.45 | 48 | C(5)-C(6)-C(7) | 120.95 | 121.06 |
| 5 | C(1)-C(19)-H(39) | 108.28 | 108.04 | 49 | O(50)-C(6)-C(7) | 115.99 | 118.15 |
| 6 | C(1)-C(19)-H(40) | 108.29 | 108.04 | 50 | C(6)-C(7)-H(29) | 119.11 | 119.52 |
| 7 | H(39)-C(19)-H(40) | 105.39 | 105.90 | 51 | C(6)-C(7)-C(8) | 119.39 | 119.20 |
| 8 | H(39)-C(19)-C(20) | 110.44 | 110.48 | 52 | H(29)-C(7)-C(8) | 121.50 | 121.29 |
| 9 | H(40)-C(19)-C(20) | 110.61 | 110.60 | 53 | C(7)-C(8)-H(30) | 119.49 | 119.51 |
| 10 | C(19)-C(20)-C(21) | 120.14 | 120.16 | 54 | C(7)-C(8)-C(9) | 120.50 | 120.51 |
| 11 | C(19)-C(20)-C(25) | 120.72 | 120.71 | 55 | H(30)-C(8)-C(9) | 120.02 | 119.98 |
| 12 | C(20)-C(21)-H(41) | 120.50 | 120.54 | 56 | C(8)-C(9)-H(31) | 120.93 | 120.57 |
| 13 | C(20)-C(21)-C(22) | 119.72 | 119.82 | 57 | C(8)-C(9)-C(4) | 119.94 | 119.91 |
| 14 | H(41)-C(21)-C(22) | 119.78 | 119.64 | 58 | H(31)-C(9)-C(4) | 119.13 | 119.52 |
| 15 | C(21)-C(22)-Cl(52) | 119.14 | 119.21 | 59 | C(9)-C(4)-C(5) | 119.76 | 119.65 |
| 16 | C(21)-C(22)-C(23) | 121.49 | 121.36 | 60 | C(6)-O(50)-C(10) | 121.04 | 120.01 |
| 17 | Cl(52)-C(22)-C(23) | 119.37 | 119.43 | 61 | O(50)-C(10)-O(51) | 121.01 | 123.43 |
| 18 | C(22)-C(23)-H(42) | 120.25 | 120.28 | 62 | O(50)-C(10)-C(11) | 109.30 | 110.27 |
| 19 | C(22)-C(23)-C(24) | 118.56 | 118.67 | 63 | O(51)-C(10)-C(11) | 126.69 | 126.30 |
| 20 | H(42)-C(23)-C(24) | 121.19 | 121.05 | 64 | C(10)-C(11)-H(32) | 116.81 | 116.53 |
| 21 | C(23)-C(24)-H(43) | 119.46 | 119.53 | 65 | C(10)-C(11)-C(12) | 119.88 | 119.67 |
| 22 | C(23)-C(24)-C(25) | 120.57 | 120.52 | 66 | H(32)-C(11)-C(12) | 123.32 | 123.80 |
| 23 | H(43)-C(24)-C(25) | 119.97 | 119.96 | 67 | C(11)-C(12)-H(33) | 116.30 | 116.75 |
| 24 | C(24)-C(25)-H(44) | 119.88 | 119.72 | 68 | C(11)-C(12)-C(13) | 127.80 | 127.70 |
| 25 | C(24)-C(25)-C(20) | 120.52 | 120.50 | 69 | H(33)-C(12)-C(13) | 115.90 | 115.55 |
| 26 | H(44)-C(25)-C(20) | 119.59 | 119.73 | 70 | C(12)-C(13)-C(14) | 118.54 | 118.38 |
| 27 | C(25)-C(20)-C(21) | 119.14 | 119.13 | 71 | C(12)-C(13)-C(18) | 128.19 | 123.13 |
| 28 | N(46)-C(1)-N(47) | 111.53 | 111.32 | 72 | C(13)-C(14)-H(34) | 119.06 | 119.44 |
| 29 | N(46)-N(45)-H(26) | 120.15 | 120.66 | 73 | C(13)-C(14)-C(15) | 121.05 | 120.99 |
| 30 | N(46)-N(45)-C(2) | 114.65 | 113.86 | 74 | H(34)-C(14)-C(15) | 119.89 | 119.58 |
| 31 | N(46)-C(1)-C(19) | 126.26 | 126.73 | 75 | C(14)-C(15)-H(35) | 119.86 | 119.86 |
| 32 | H(26)-N(45)-C(2) | 125.20 | 125.47 | 76 | C(14)-C(15)-C(16) | 119.93 | 119.89 |
| 33 | N(45)-C(2)-N(47) | 101.04 | 101.81 | 77 | H(35)-C(15)-C(16) | 120.21 | 120.25 |
| 34 | N(45)-C(2)-O(49) | 130.04 | 129.50 | 78 | C(15)-C(16)-H(36) | 120.17 | 120.18 |
| 35 | O(49)-C(2)-N(47) | 128.92 | 128.70 | 79 | C(15)-C(16)-C(17) | 119.76 | 119.77 |
| 36 | C(2)-N(47)-N(48) | 130.57 | 130.83 | 80 | H(36)-C(16)-C(17) | 119.07 | 120.04 |
| 37 | N(47)-C(1)-C(19) | 122.21 | 121.96 | 81 | C(16)-C(17)-H(37) | 119.99 | 120.00 |
| 38 | N(47)-N(48)-C(3) | 118.86 | 119.84 | 82 | C(16)-C(17)-C(18) | 120.30 | 120.26 |
| 39 | N(48)-C(3)-H(27) | 122.07 | 122.37 | 83 | H(37)-C(17)-C(18) | 119.71 | 119.74 |
| 40 | N(48)-C(3)-C(4) | 120.06 | 120.31 | 84 | C(17)-C(18)-H(38) | 119.43 | 119.17 |
| 41 | H(27)-C(3)-C(4) | 117.87 | 117.32 | 85 | C(17)-C(18)-C(13) | 120.70 | 120.61 |
| 42 | C(3)-C(4)-C(5) | 117.85 | 117.93 | 86 | H(38)-C(18)-C(13) | 119.88 | 120.22 |
| 43 | C(3)-C(4)-C(9) | 122.39 | 122.42 | 87 | C(18)-C(13)-C(14) | 118.27 | 118.49 |
| 44 | C(4)-C(5)-H(28) | 120.26 | 120.74 | | | | |

Tablo 5. 5 Tipi bileşiğin B3LYP ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Bağ Uzunlukları (Å⁰)

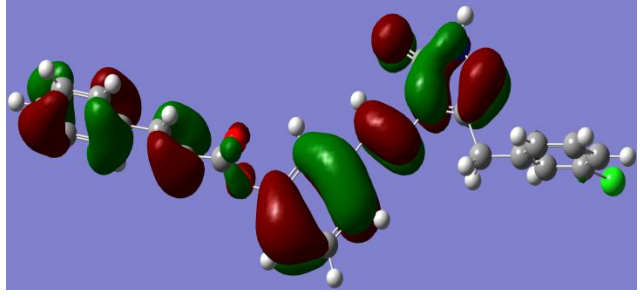
| Bağ Uzunlukları | | B3LYP | HF | Bağ Uzunlukları | | B3LYP | HF |
|-----------------|--------------|-------|-------|-----------------|-------------|-------|-------|
| 1 | C(1)-N(46) | 1.299 | 1.268 | 29 | C(5)-H(28) | 1.083 | 1.074 |
| 2 | C(1)-N(47) | 1.389 | 1.380 | 30 | C(5)-C(6) | 1.394 | 1.383 |
| 3 | C(1)-C(19) | 1.500 | 1.499 | 31 | C(6)-O(50) | 1.391 | 1.378 |
| 4 | C(19)-H(39) | 1.097 | 1.084 | 32 | C(6)-C(7) | 1.393 | 1.376 |
| 5 | C(19)-H(40) | 1.097 | 1.084 | 33 | C(7)-H(29) | 1.085 | 1.074 |
| 6 | C(19)-C(20) | 1.515 | 1.513 | 34 | C(7)-C(8) | 1.398 | 1.390 |
| 7 | C(20)-C(21) | 1.399 | 1.387 | 35 | C(8)-H(30) | 1.086 | 1.075 |
| 8 | C(20)-C(25) | 1.399 | 1.388 | 36 | C(8)-C(9) | 1.390 | 1.379 |
| 9 | C(21)-H(41) | 1.086 | 1.074 | 37 | C(9)-H(31) | 1.084 | 1.073 |
| 10 | C(21)-C(22) | 1.393 | 1.382 | 38 | O(50)-C(10) | 1.379 | 1.344 |
| 11 | C(22)-Cl(52) | 1.761 | 1.745 | 39 | C(10)-O(51) | 1.212 | 1.187 |
| 12 | C(22)-C(23) | 1.393 | 1.382 | 40 | C(10)-C(11) | 1.472 | 1.476 |
| 13 | C(23)-H(42) | 1.085 | 1.073 | 41 | C(11)-H(32) | 1.085 | 1.072 |
| 14 | C(23)-C(24) | 1.395 | 1.385 | 42 | C(11)-C(12) | 1.347 | 1.328 |
| 15 | C(24)-H(43) | 1.086 | 1.075 | 43 | C(12)-H(33) | 1.089 | 1.076 |
| 16 | C(24)-C(25) | 1.394 | 1.384 | 44 | C(12)-C(13) | 1.462 | 1.473 |
| 17 | C(25)-H(44) | 1.087 | 1.076 | 45 | C(13)-C(14) | 1.407 | 1.392 |
| 18 | N(45)-N(46) | 1.380 | 1.370 | 46 | C(13)-C(18) | 1.409 | 1.396 |
| 19 | N(45)-H(26) | 1.008 | 0.992 | 47 | C(14)-H(34) | 1.087 | 1.076 |
| 20 | N(45)-C(2) | 1.371 | 1.347 | 48 | C(14)-C(15) | 1.393 | 1.386 |
| 21 | C(2)-O(49) | 1.222 | 1.202 | 49 | C(15)-H(35) | 1.086 | 1.075 |
| 22 | N(47)-C(2) | 1.419 | 1.387 | 50 | C(15)-C(16) | 1.395 | 1.383 |
| 23 | N(47)-N(48) | 1.372 | 1.366 | 51 | C(16)-H(36) | 1.087 | 1.075 |
| 24 | N(48)-C(3) | 1.289 | 1.260 | 52 | C(16)-C(17) | 1.399 | 1.389 |
| 25 | C(3)-H(27) | 1.088 | 1.074 | 53 | C(17)-H(37) | 1.087 | 1.075 |
| 26 | C(3)-C(4) | 1.466 | 1.476 | 54 | C(17)-C(18) | 1.390 | 1.380 |
| 27 | C(4)-C(5) | 1.403 | 1.387 | 55 | C(18)-H(38) | 1.086 | 1.074 |
| 28 | C(4)-C(9) | 1.406 | 1.395 | | | | |

Tablo 6. 5 Tipi bileşimin Atomlarının B3LYP ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Formal Yük Değerleri

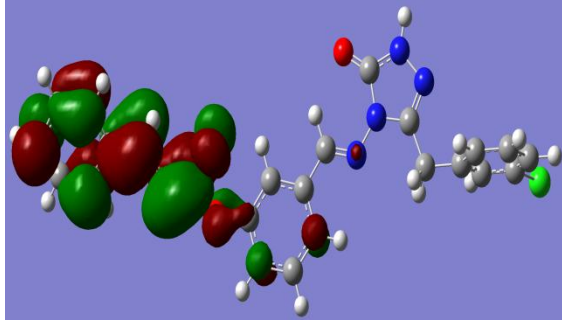
| | DFT | HF | | DFT | HF | | | |
|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|-------------|--------|--------|
| C1 | 0.556 | 0.620 | C19 | -0.437 | -0.406 | H36 | 0.139 | 0.210 |
| C2 | 0.825 | 1.058 | C20 | 0.182 | 0.055 | H37 | 0.139 | 0.209 |
| C3 | 0.038 | 0.097 | C21 | -0.168 | -0.189 | H38 | 0.137 | 0.212 |
| C4 | 0.117 | -0.033 | C22 | -0.065 | -0.131 | H39 | 0.186 | 0.222 |
| C5 | -0.199 | -0.229 | C23 | -0.128 | -0.184 | H40 | 0.186 | 0.222 |
| C6 | 0.350 | 0.405 | C24 | -0.128 | -0.192 | H41 | 0.152 | 0.229 |
| C7 | -0.159 | -0.222 | C25 | -0.160 | -0.205 | H42 | 0.155 | 0.230 |
| C8 | -0.142 | -0.204 | H26 | 0.358 | 0.420 | H43 | 0.141 | 0.214 |
| C9 | -0.154 | -0.190 | H27 | 0.214 | 0.291 | H44 | 0.135 | 0.210 |
| C10 | 0.618 | 0.812 | H28 | 0.168 | 0.237 | N45 | -0.519 | -0.659 |
| C11 | -0.215 | -0.348 | H29 | 0.146 | 0.225 | N46 | -0.320 | -0.327 |
| C12 | -0.146 | -0.120 | H30 | 0.140 | 0.214 | N47 | -0.420 | -0.629 |
| C13 | 0.166 | 0.016 | H31 | 0.150 | 0.232 | N48 | -0.313 | -0.319 |
| C14 | -0.186 | -0.215 | H32 | 0.153 | 0.222 | O49 | -0.537 | -0.653 |
| C15 | -0.131 | -0.203 | H33 | 0.171 | 0.247 | O50 | -0.548 | -0.707 |
| C16 | -0.122 | -0.192 | H34 | 0.143 | 0.216 | O51 | -0.479 | -0.569 |
| C17 | -0.131 | -0.204 | H35 | 0.140 | 0.211 | C152 | -0.027 | -0.006 |
| C18 | -0.169 | -0.202 | | | | | | |



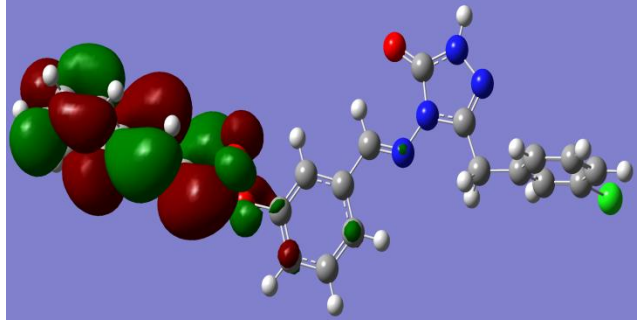
$E_{\text{HOMO}}(\text{B3LYP}) : -0,25096 \text{ Hatree}$



$E_{\text{HOMO}}(\text{HF}) : -0,31875 \text{ Hatree}$



$E_{\text{LUMO}}(\text{B3LYP}) : -0,07405 \text{ Hatree}$



$E_{\text{LUMO}}(\text{HF}) : 0,06901 \text{ Hatree}$

Şekil 4. 5 Tipi bileşiğin B3LYP ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan HOMO-LUMO Enerjileri

Tablo 7. 5 Tipi bileşiğin B3LYP ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Dipol Moment Değerleri

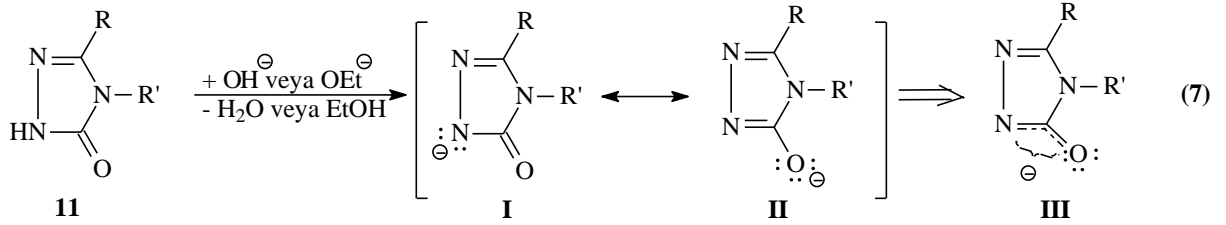
| Dipol Moment | B3LYP | HF |
|-----------------------|--------|--------|
| μ_x | 3.0562 | 4.4290 |
| μ_y | 1.9774 | 2.8851 |
| μ_z | 4.7484 | 6.0350 |
| μ_{Toplam} | 5.9831 | 8.0226 |

Tablo 8. 5 Tipi bileşiğin B3LYP ve HF Yöntemlerine Göre Hesaplanan Enerji

| Enerji | B3LYP | HF |
|--------|-----------|-----------|
| (a.u.) | -1868.951 | -1859.621 |

Sonuç ve Tartışma

Spektral verileri incelenen bileşiğin teorik ve deneysel ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR değerleri Tablo 1.'de verilmiştir. En küçük kareler yöntemine göre (teorik hesaplanan değerler/deneysel hesaplanan değerler) bulunan R değerleri arasında yakın bir ilişki bulunmuştur. R değerleri arasında bireysel ilişki değerlendirildiğinde; B3LYP/631G(d) için; ^{13}C : 0.9955, ^1H : 0.6871, HF/631G(d) için; ^{13}C : 0,9915, ^1H : 0, 6372, B3LYP/631G(d) (DMSO) için; ^{13}C : 0,9952, ^1H : 0.7207, HF/631G(d) (DMSO) için; ^{13}C : 0.9890, ^1H : 0.6576 şeklinde bir ilişki olduğu görülmüştür. Bulunan standart hata oranı $\delta_{\text{calc}} = a \delta_{\text{exp}} + b$ formülüne göre hesaplanmış ve bu oranlar Tablo 8'de gösterilmiştir. Teorik ve deneysel karbon ve proton kimyasal kayma oranları arasında a, b ve R değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir. N-H protonları hariç B3LYP/631G(d), HF/631G(d), B3LYP/631G(d) (DMSO) ve HF/631G(d) (DMSO) metodlarına göre incelenen tüm bileşikler için hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerler arasında bir uyum görülmüştür (Şekil 5 ve 6). Buna karşın, N-H protonları için hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında beklenenden daha yüksek bir fark ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni olarak da 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H protonunun asidik özellik taşıması gösterilebilir (Denklem 7).

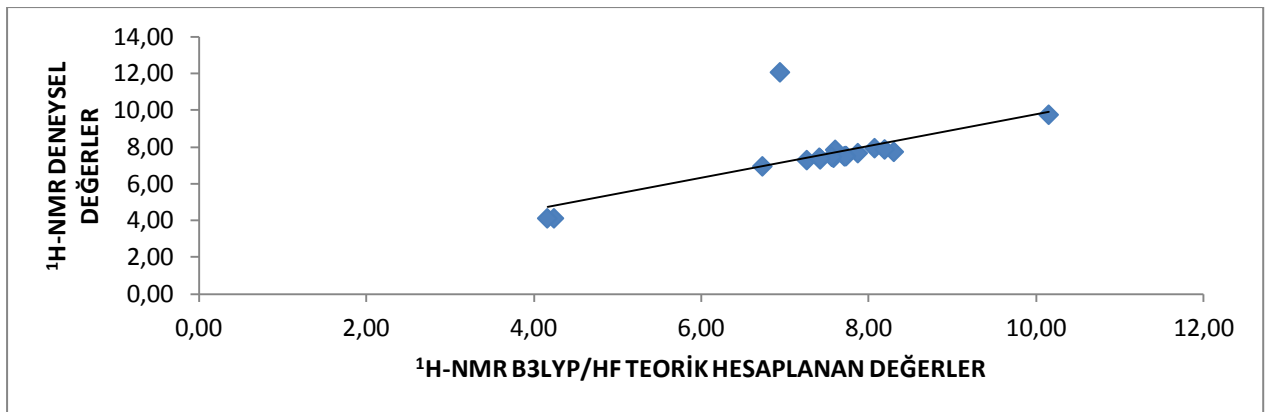
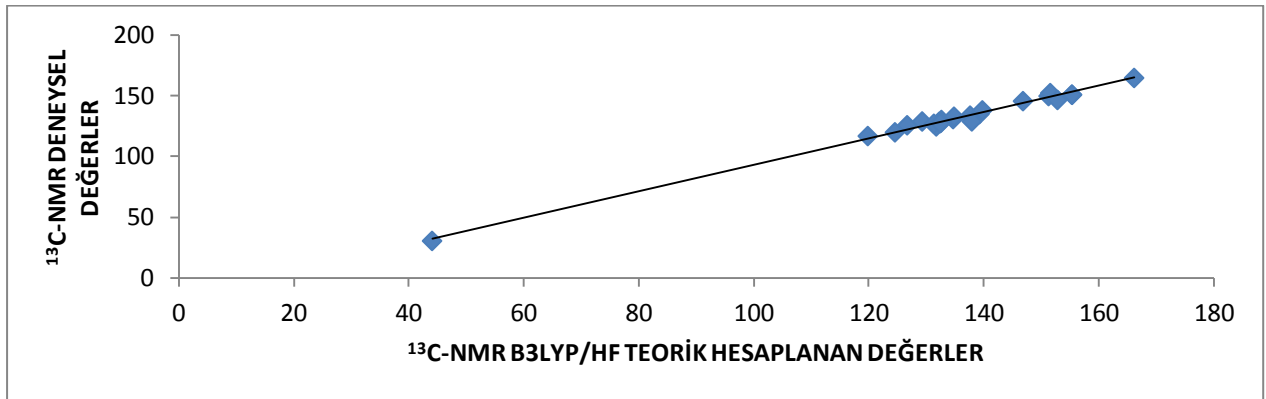


4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki protonun asidik karakteri, NaOH gibi bir baz eşliğinde koparılabilmesi ve dimetilsülfatın metil grubu ile yer değiştirmesinden kolaylıkla anlaşılabilir. Bu durum yapılan potansiyometrik titrasyon ile de desteklenmektedir. Nitekim, tuz oluşumu üzerinden N-alkil-1,2,4-triazol türevlerinin elde edildiği bilinmektedir [7, 17-19].

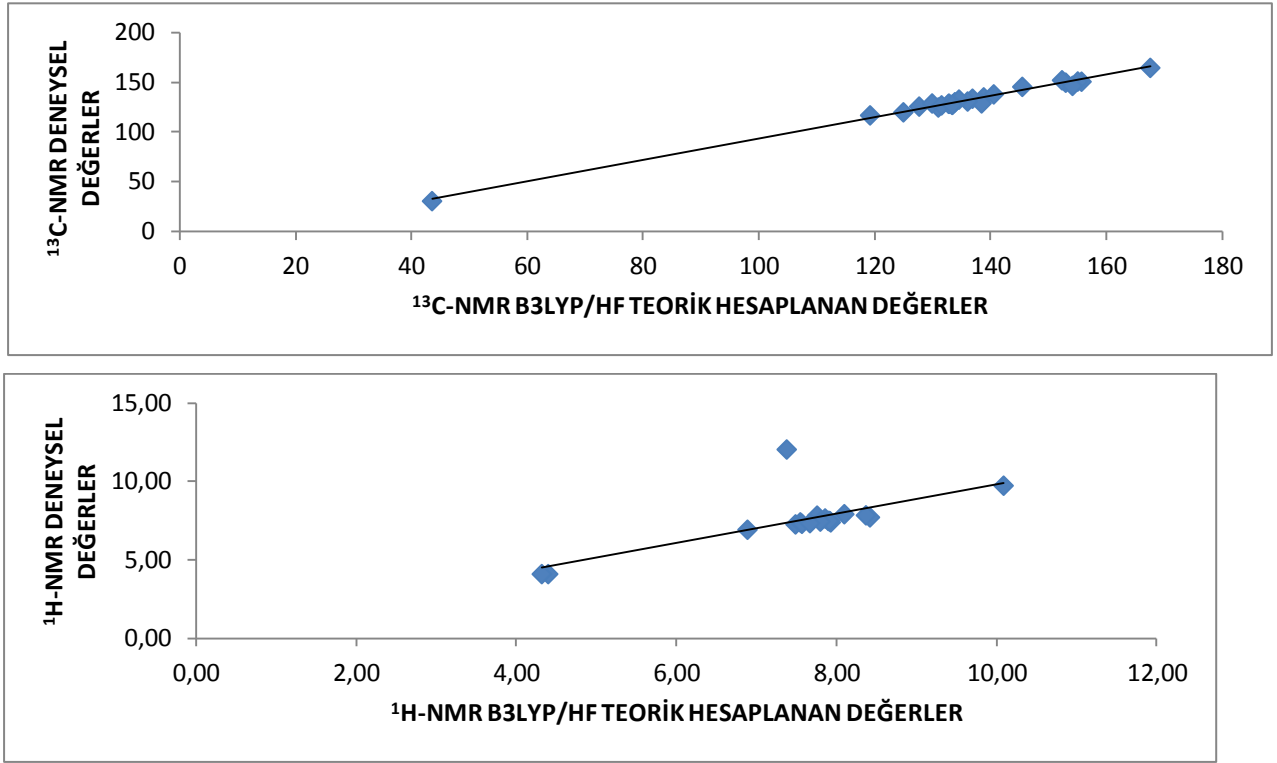
Tablo 9. 5 Molekülünün B3LYP, HF, B3LYP(DMSO) ve HF(DMSO) Metodlarına göre hesaplanmış ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR'ı için bulunan R, standart hata, a ve b değerleri

| Bileşik No | B3LYP | | | | HF | | | |
|-----------------|--------|-------------------|----------|--------|--------|-------------------|--------|--------|
| | R | SE(Standart Hata) | a | b | R | SE(Standart Hata) | a | b |
| ^{13}C | 0,9955 | 2,3155 | -15,1032 | 1,0841 | 0,9915 | 3,1844 | 1,7299 | 1,0194 |
| ^1H | 0,6871 | 1,2432 | 1,1158 | 0,8676 | 0,6372 | 1,3187 | 2,3883 | 0,7309 |

| Bileşik No | B3LYP DMSO | | | | HF DMSO | | | |
|-----------------|------------|-------------------|----------|--------|---------|-------------------|--------|--------|
| | R | SE(Standart Hata) | a | b | R | SE(Standart Hata) | a | b |
| ^{13}C | 0,9952 | 2,4016 | -13,7986 | 1,0716 | 0,9890 | 3,6292 | 3,4682 | 1,0031 |
| ^1H | 0,7207 | 1,1863 | 0,4801 | 039321 | 0,6576 | 1,2891 | 1,9459 | 0,7728 |



Şekil 5. 5 Molekülünün B3LYP/631(d) ve HF/631(d) yöntemleri kullanılarak Göre ^{13}C ve ^1H Deneysel ve Teorik NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 6. 5 Molekülünün B3LYP/631(d) (DMSO) ve HF/631(d) (DMSO) yöntemleri kullanılarak Göre ^{13}C ve ^1H Deneysel ve Teorik NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin karşılaştırılması

Hesaplamalar sonucunda B3LYP modeli ile hesaplanan bağ uzunluklarının HF modelindekinden daha büyük olduğu görüldü. Bilindiği gibi HF modeli elektron korelasyonunu içermediğinden bağ uzunluklarını daha kısa hesaplar (merkez karbon atomları). B3LYP modeli elektron korelasyonunu göz önüne aldığından halkalar üzerinde bulunan π -elektronları etkileşimi nedeni ile merkez karbon atomları arasındaki bağ uzunluğunu daha kısa hesaplar [20]. Düzlem açıları, B3LYP modelinde HF modeline göre daha büyüktür. Düzlem açısı moleküllerin geometrisinde önemli bir faktördür, çünkü düzlem açısı moleküldeki etkileşen iki kuvvetin denge durumunda oluşmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (2014-FEF 24) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

1. Eydemir, H. “Biyolojik Aktif Bazı Maddelerin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2010).

2. Roger, R., Neilson, O. G., *Chem. Rev.*, 61: 179-211 (1961).
3. Pinner, A., "Die imidoäther und ihre derivate", 1. Auflage, Oppenheim, Berlin (1892).
4. Sykes, P., "A guidebook to mechanism in organic chemistry", Fourth Edition, Great Britain (1977).
5. Pesson, M., Dupin, S., Antoine, M., *Bull. Soc. Chim. France*, 1364-1371 (1962).
6. Ün, R., İkizler, A., *Chim. Acta Turc.*, 3: 113-132 (1975).
7. Yüksek, H., "3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on'ların Bazı Reaksiyonlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1992).
8. İkizler, A. A., Yüksek, H., *Org. Prep. Proced. Int.*, 25: 99-105 (1993).
9. Karabacak, E., "3-m-Klorobenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on ve bazı türevlerinin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1998).
10. Karabacak, M., "3-p-metoksibenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on üzerine bir çalışma", Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1998).
11. Kara, E., "3-Siklopropil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin sentezi ve bazı reaksiyonlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (2000).
12. İkizler, A. A., "3-Substitue-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on'ların ester karbetoksi-hidrazon'lardan elde edilmeleri ve reaksiyonlarının incelenmesi", Doçentlik Tezi, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul (1975).
13. İkizler, A. A., Ün, R., *Chim. Acta Turc.*, 7: 269-290 (1979).
14. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.A.; Jr.Vreven, T.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin; L.R.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels A.D.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; and Fox, D.J. Gaussian Inc., Wallingford, CT., 2009.
15. Wolinski, K., Hilton, J.F., Pulay, P. J., *Am. Chem. Soc.*, 112, 512, (1990).
16. Jamróz, M.H. Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4 program, Warsaw, (2004).
17. Bahçeci, S., Yüksek, H., Ocak, Z., Köksal, C., Özdemir, M., *Acta Chim. Slov.*, 49 (4): 783-794 (2002).
18. Yüksek, H., Demirbaş, A., İkizler, A., Johansson, C. B., Çelik, C., İkizler, A. A., *Arzneim.-Forsch/Drug Res.*, 47 (4): 405-409 (1997).
19. Bahçeci, S., Yüksek, H., Ocak, Z., Azaklı, I., Alkan M., Ozdemir, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 67 (8): 1215-1222 (2002).
20. Lee, S.Y., *Bull. Korean chem. Soc.*, 19(1), 93-98, (1998).